

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-053939

(43)Date of publication of application : 26.02.1999

(51)Int.Cl. H01B 1/16  
H01G 4/12(21)Application number : 09-219126 (71)Applicant : SUMITOMO METAL MINING CO  
LTD

(22)Date of filing : 30.07.1997 (72)Inventor : YASUDA TAKUO

**(54) METAL PASTE FOR INTERNAL ELECTRODE OF LAMINATED CERAMIC CAPACITOR****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a metal paste for an internal electrode, in which sheet attack hardly occurs which causes an inter-layer release phenomenon between a dielectric layer and an internal electrode at a manufacturing stage.

**SOLUTION:** This metal paste is applied to the manufacture of a laminated ceramic capacitor provided with a capacitor main body, in which an organic binder consisting of an acrylic resin, a plurality of dielectric layers formed by a dielectric sheet containing a dielectric and an internal electrode are laminated alternately, and a pair of external electrodes provided outside of this capacitor main body and connected to an internal electrode group, and essentially contains metal powders and an organic vehicle. In this case, the organic vehicle essentially contains an organic binder consisting mainly of a cellulose-based resin and an organic solvent consisting of tetrahydrolinalol. By applying tetrahydrolinalol as the organic solvent, the organic binder consisting of an acrylic resin in the dielectric sheet is not dissolved, and the sheet attack can be prevented.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-53939

(43)公開日 平成11年(1999) 2月26日

(51)Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

H 0 1 B 1/16

H 0 1 B 1/16

A

H 0 1 G 4/12

3 6 1

H 0 1 G 4/12

3 6 1

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平9-219126

(22)出願日

平成9年(1997) 7月30日

(71)出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋5丁目11番3号

(72)発明者 安田 拓夫

東京都青梅市末広町1丁目6番1号 住友

金属鉱山株式会社電子事業本部内

(74)代理人 弁理士 上田 章三

(54)【発明の名称】 積層セラミックコンデンサの内部電極用金属ペースト

(57)【要約】

【課題】 製造段階における誘電体層と内部電極間の層間剥離現象の原因となるシートアタックが起こり難い内部電極用金属ペーストを提供すること。

【解決手段】 アクリル系樹脂から成る有機バインダーと誘電体を含む誘電体シートにより形成された複数の誘電体層と内部電極とが交互に積層されたコンデンサ本体と、このコンデンサ本体外側に設けられ内部電極群に接続される一対の外部電極とを備える積層セラミックコンデンサの製造に適用され、金属粉末と有機ビヒクルを主成分とする内部電極用金属ペーストであって、上記有機ビヒクルが、セルロース系樹脂から成る有機バインダーとテトラヒドロリナロールから成る有機溶剤を主成分とすることを特徴とする。有機溶剤としてテトラヒドロリナロールを適用したことにより誘電体シート内のアクリル系樹脂から成る有機バインダーが溶解されず上記シートアタックを防止できる。

**【特許請求の範囲】**

【請求項 1】 アクリル系樹脂から成る有機バインダーと誘電体を含む誘電体シートにより形成された複数の誘電体層と内部電極とが交互に積層されたコンデンサ本体と、このコンデンサ本体外側に設けられ上記内部電極群に接続される一対の外部電極とを備える積層セラミックコンデンサの製造に適用され、金属粉末と有機ビヒクルを主成分とする内部電極用金属ペーストにおいて、上記有機ビヒクルが、セルロース系樹脂から成る有機バインダーとテトラヒドロリナロールから成る有機溶剤を主成分とすることを特徴とする積層セラミックコンデンサの内部電極用金属ペースト。

【請求項 2】 金属粉末の配合割合が 40～60 重量%、有機ビヒクルの配合割合が 20～40 重量%、残部が粘度調整用の希釈溶剤により構成され、かつ、上記有機ビヒクル中のテトラヒドロリナロールの配合割合が 80～90 重量%であることを特徴とする請求項 1 記載の積層セラミックコンデンサの内部電極用金属ペースト。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、複数の誘電体層と内部電極が交互に積層されたコンデンサ本体と、コンデンサ本体外側に設けられかつ内部電極群に接続された一対の外部電極とを備える積層セラミックコンデンサの内部電極用金属ペーストに係り、特に、製造段階における上記誘電体層と内部電極間の層間剥離現象（デラミネーション）が起り難い内部電極用金属ペーストの改良に関するものである。

**【0002】**

【従来の技術】 近年、電子部品の軽薄短小化が進み、チップ部品である積層セラミックコンデンサ（以下、MLCC と略称する）に関しても小型化、高容量化の要求がますます高まりつつある。そして、MLCC の小型化と高容量化を図る最も効果的な手法は上記誘電体層と内部電極を薄くして多層化を図ることである。

【0003】 ところで、この種の MLCC として、例えば、図 1（A）～（B）に示すような構造のものが従来知られている。すなわち、この MLCC（積層セラミックコンデンサ）a は、複数の誘電体層 b と内部電極 c が交互に積層されたコンデンサ本体 d と、このコンデンサ本体 d の外側に設けられその一方が奇数番目の内部電極 c1 群に接続され他方が偶数番目の内部電極 c2 群に接続された一対の外部電極 e1、e2 とでその主要部が構成されているものである。

【0004】 そして、この MLCC は、従来、以下のようにして製造されている。まず、粉末化されたチタン酸バリウム（BaTiO<sub>3</sub>）、鉛を含むペロブスカイト型酸化物等の誘電体と、ポリビニルブチラール樹脂あるいはブチルメタクリレートやメチルメタクリレート等のアクリル系樹脂から成る有機バインダーを含む誘電体シー

ト（一般に、誘電体グリーンシートと称される）表面に内部電極用金属ペーストをスクリーン印刷法にて製膜し、かつ乾燥させる。

【0005】 次に、上記内部電極用金属ペーストが製膜された誘電体シートを所定の枚数重ね合せると共にこれ等を熱圧着させた後、この熱圧着体を目的の大きさに切断する。続いて、上記誘電体シート内の有機バインダーや内部電極用金属ペースト内の有機ビヒクル等のバーンアウト（完全燃焼）と内部電極及び誘電体の焼結を目的として約 1300℃ の条件で上記熱圧着体を焼成する。

【0006】 次に、この様にして得られた複数の誘電体層と内部電極が交互に積層されかつ焼成された積層体（コンデンサ本体）の両端を磨き、その一端側では奇数番目の内部電極群の端面をまた他端側では偶数番目の内部電極群の端面をそれぞれ露出させた後、その磨かれた両端面に MLCC と外部のデバイスを結合させるための一対の外部電極を取り付けて上記積層セラミックコンデンサ（MLCC）が完成される。

【0007】 ところで、上記誘電体シート表面上に製膜される内部電極用金属ペーストとしては、従来、パラジウムあるいはニッケル等の微粉末から成る金属粉末と有機ビヒクルを主成分とし必要に応じて粘度調整用の希釈溶剤等が配合された組成物が適用されている。

【0008】 そして、この内部電極用金属ペーストは、有機溶剤に金属ペースト用の有機バインダーを溶解させて調製した上記有機ビヒクル中にニッケルなどの金属粉末を配合し、かつ、3本ロールミル等によって混練すると共に混合分散し、更にトリメチルベンゼン等の希釈溶剤が加えられて所定の粘度に調整される。

【0009】 尚、内部電極用金属ペーストの粘度は、一般に回転粘度計において 100 回転における粘度が 50,000 cP（センチポアズ）以下となるように調整されている。

【0010】 また、上記内部電極用金属ペーストの有機溶剤としては、従来、ターピネオール（terpineol：通常、α型、β型及びγ型ターピネオール異性体の単体あるいは混合物）、トリメチルベンゼン、メチルエチルケトン等が適用され、また、金属ペースト用の有機バインダーとしては、エチルセルロース、ニトロセルロース等のセルロース系樹脂や、ブチルメタクリレート、メチルメタクリレート等のアクリル系樹脂が適用されている。

**【0011】**

【発明が解決しようとする課題】 ところで、MLCC の製造工程中、内部電極用金属ペーストが製膜された誘電体シートを所定枚数重ね合せて成る上記熱圧着体を焼成するときに不良品が発生することが多かった。

【0012】 その原因の 1 つとして、誘電体層と内部電極間に発生する層間剥離現象（デラミネーション）がある。この層間剥離現象の発生原因は種々考えられているが、未だ十分な解明と対策が行われていないのが現状で

ある。

【0013】そして、MLCCの製造段階中において上記層間剥離現象が生ずると、MLCCの耐電圧性、絶縁性を低下させ、目的とする静電容量が得られなかったり、負荷寿命特性を劣化させるといった問題点を有していた。

【0014】そこで、本発明者は、上記誘電体シート表面に内部電極用金属ペーストを製膜させた際における誘電体シート内の有機バインダーに対する内部電極用金属ペーストの溶解作用と上記層間剥離現象との関係に着目し鋭意研究を重ねたところ、上記層間剥離現象の発生原因が従来の内部電極用金属ペーストにあることを見出だすに至った。

【0015】すなわち、従来の内部電極用金属ペーストは上述したようにニッケル等の金属粉末と有機ビヒクルを主成分とし、この有機ビヒクルは、通常、セルロース系樹脂等金属ペースト用の有機バインダーとこの有機バインダーを溶解するターピネオール等の有機溶剤とで構成されている。

【0016】このターピネオール等の有機溶剤は、誘電体シートの有機バインダーとして広く利用されている上述のアクリル系樹脂をも溶解させる作用（シートアタック）を有している。そして、このシートアタックがあると、誘電体シート表面に内部電極用金属ペーストをスクリーン印刷した直後から上記熱圧着体の焼成工程に至るまでに誘電体シートが膨潤され、この結果、上記層間剥離現象を生じさせてしまう。

【0017】本発明はこの様な問題点に着目してなされたもので、その課題とするところは、製造段階における誘電体層と内部電極間の層間剥離現象の原因となるシートアタックが起こり難い内部電極用金属ペーストを提供することにある。

【0018】

【課題を解決するための手段】そこで、この課題を解決するため、本発明者は、上記誘電体シートの有機バインダーとしてアクリル系樹脂が選定され金属ペースト用の有機バインダーとしてセルロース系樹脂が選定された従来のケースを前提に、上述したシートアタックを生じさせない有機溶剤について鋭意研究したところ、テトラヒドロリナロールを有機溶剤に適用することが有効であることを見出だすに至った。本発明はこの様な技術的発見を下にして完成されたものである。

【0019】すなわち、請求項1に係る発明は、アクリル系樹脂から成る有機バインダーと誘電体を含む誘電体シートにより形成された複数の誘電体層と内部電極とが交互に積層されたコンデンサ本体と、このコンデンサ本体外側に設けられ上記内部電極群に接続される一対の外部電極とを備える積層セラミックコンデンサの製造に適用され、金属粉末と有機ビヒクルを主成分とする内部電極用金属ペーストを前提とし、上記有機ビヒクルが、セ

ルロース系樹脂から成る有機バインダーとテトラヒドロリナロールから成る有機溶剤を主成分とすることを特徴とするものである。

【0020】そして、請求項1記載の発明に係る内部電極用金属ペーストによれば、上記テトラヒドロリナロールから成る有機溶剤が、金属ペースト用の有機バインダーであるセルロース系樹脂に対する溶解性が高く、誘電体シートの有機バインダーであるアクリル系樹脂に対する溶解性が低い性質を有しているため、上記シートアタックが起こらずMLCCの製造段階における誘電体層と内部電極間の層間剥離現象（デラミネーション）を防止することが可能となる。

【0021】ところで、内部電極用金属ペーストは、通常、スクリーン印刷により誘電体シート上に製膜されるため粘度等の印刷特性が要請され、かつ、焼結後の内部電極の膜厚も所定の範囲内に設定されるよう要請される。請求項2に係る発明はこの様な要請が満たされる具体的組成を特定した発明に関する。

【0022】すなわち、請求項2に係る発明は、請求項1記載の発明に係る内部電極用金属ペーストを前提とし、金属粉末の配合割合が40～60重量%、有機ビヒクルの配合割合が20～40重量%、残部が粘度調整用希釈剤により構成され、かつ、上記有機ビヒクル中のテトラヒドロリナロールの配合割合が80～90重量%であることを特徴とするものである。

【0023】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について説明する。

【0024】この実施の形態に係る内部電極用金属ペーストは、エチルセルロース樹脂とテトラヒドロリナロール(tetrahydrolinolool: 3,7-dimethyl-3-octanol)から成る有機ビヒクル及びニッケル等の金属粉末とでその主成分が構成されている。

【0025】また、上記誘電体シートは、アクリル系樹脂から成る有機バインダーと粉末化されたチタン酸バリウム(BaTiO<sub>3</sub>)を含有し、ドクターブレード法により形成されたシート体で構成されている。

【0026】そして、上記テトラヒドロリナロールは、アクリル系樹脂に対する溶解性が低く、エチルセルロース樹脂に対する溶解性は高い性質を有しており、更に、エチルセルロース樹脂の溶解物がペーストとして使用できる適度の粘性と乾燥性をも有する有機溶剤である。但し、アクリル系樹脂とエチルセルロース樹脂の上記テトラヒドロリナロールに対する溶解性の難易については、当然のことながらこれ等樹脂の分子量（重合度）がこれ等性質を満たす範囲にそれぞれ設定されていることを条件としている。

【0027】ここで、上記内部電極用金属ペーストの各成分の配合割合は以下のように設定される。まず、上記有機ビヒクル中のテトラヒドロリナロールの配合は80

～90重量%程度が好ましい。テトラヒドロリナロールの配合が80重量%未満ではエチルセルロース樹脂の溶解性が不十分になると共に有機ビヒクルの粘性が著しく高くなり、ペースト調製時の作業性を悪化させるからである。他方、テトラヒドロリナロールの配合が90重量%を越えた場合には有機ビヒクルの粘性が低過ぎることから3本ロールミル等による混練を効率よく行うことが困難となる。従って、有機ビヒクル中のテトラヒドロリナロールの配合は80～90重量%程度に設定することが好ましい。

【0028】また、内部電極用金属ペースト中の金属粉末の配合は40～60重量%程度が好ましい。金属粉末の配合が40重量%未満では焼成後の内部電極の膜厚が小さくなり、その抵抗値が著しく上昇したり導電性を失って目的とする静電容量が得られなくなる場合があるからである。他方、60重量%を越えた場合には焼成後の内部電極の膜厚が大きくなり、上述した誘電体層と内部電極間の層間剥離現象（デラミネーション）の発生原因となることがある。従って、内部電極用金属ペースト中の金属粉末の配合は40～60重量%程度が好ましい。

【0029】また、内部電極用金属ペースト中の上記有機ビヒクルの配合は20～40重量%程度が好ましい。有機ビヒクルの配合が20重量%未満では誘電体シート上に製膜された内部電極用金属ペースト乾燥膜の強度が小さくなり、製膜後の内部電極表面にキズ等が発生し易くなるからである。他方、40重量%を越えた場合には焼成後の内部電極の膜厚が小さくなり、その抵抗値が著しく上昇したり導電性を失って目的とする静電容量が得られなくなることがある。従って、内部電極用金属ペースト中の有機ビヒクルの配合は20～40重量%程度が好ましい。

【0030】

【実施例】以下、本発明の実施例について具体的に説明する。

【0031】【ペーストの調製】内部電極用金属ペーストに適用される有機ビヒクルを以下のようにして調製し

た。すなわち、テトラヒドロリナロールをオイルバス中にて温度80℃まで加熱し、攪拌羽で攪拌しながら有機バインダー用樹脂を徐々に加えることにより調製した。尚、調製終了時には、溶解物の一部を取り出し、プレパラート上で上記有機バインダー用樹脂が完全に溶解し溶け残りが無いことを確認している。

【0032】また、上記有機バインダー用樹脂には、トルエンとエタノールの混合溶液（重量比1：1の溶液）中にこの樹脂を5重量%溶解したときの粘度が150～250cP（センチポアズ）の範囲となる特性を有するエチルセルロースが適用されている。また、調製した有機ビヒクルの組成は、テトラヒドロリナロールが85重量%で、残部が上記エチルセルロース樹脂とした。

【0033】次に、上記有機ビヒクルを35g、平均粒径約0.5μmの市販のニッケル粉末を50g、及び、希釈溶剤を15g秤量し、3本ロールにより十分混練して、100gの内部電極用金属ペースト（すなわち内部電極用Niペースト）を製造した。

【0034】製造した上記内部電極用Niペーストの粘度をブルックフィールド社製の回転粘度計により測定したところ、100回転での粘度が50,000cP（センチポアズ）以下であった。

【0035】【比較例】金属ペースト用の有機溶剤としてターピネオールが適用されている点を除き実施例と略同一の条件により比較例に係る内部電極用Niペーストを製造した。

【0036】【評価試験】

『シートアタック試験』まず、アクリル樹脂を有機バインダーとする厚さ35μmのチタン酸バリウム（BaTiO<sub>3</sub>）系誘電体グリーンシート（30mm×30mm）に対し、テトラヒドロリナロール及びターピネオールを一滴それぞれ滴下し、上記グリーンシートがシートアタックされるまでの時間を目視により測定した。この結果を以下の表1に示す。

【0037】

【表1】

	有 機 溶 剤	滴下後経過時間(秒)	シートアタックの有無
実施例	テトラヒドロリナロール	20	◎
		40	◎
		60	◎
		80	◎
		100	◎
		120	◎
		140	◎
		160	◎
		180	◎
		200	◎
		300	◎
		400	◎
		500	◎
		800	◎
		900	◎
		920	○
		940	○
		960	○
		980	○
比較例	ターピネオール	20	◎
		40	◎
		60	○
		80	○
		100	○
		120	○
		140	×
		160	×
		180	×

(注) ◎：シートアタックが無いことを示す。

○：シートアタックが有ることを示す。

×：シートアタックが著しく有ることを示す。

【0038】表1の結果から明らかなように、従来適用されているターピネオールのシートアタック開始時間が1分(60秒)であるのに対し、本発明の有機溶剤であるテトラヒドロリナロールのシートアタック開始時間は15分20秒(920秒)であり、このシートアタック開始時間が15倍以上長くなっていることが確認される。

【0039】『デラミネーション有無の観察試験』次に、上記グリーンシート表面に、実施例並びに比較例に係る内部電極用Niペーストをその厚さがそれぞれ約15 $\mu$ mとなるようにスクリーン印刷し、かつ、そのシートを60℃で3分間乾燥させた。

【0040】その後、これ等グリーンシートを積層し、80℃、100kg/cm<sup>2</sup>の条件で3分間圧着し、内部電極が20層の熱圧着体を作製した。

【0041】これ等熱圧着体を3mm×5mm角に切断し、大気炉にて1350℃、2時間焼成した後、これ等焼成された積層体(コンデンサ本体)を研磨し、その断面を光学顕微鏡にて観察しそのデラミネーションの有無を観察した。

【0042】そして、それぞれ20個の実施例並びに比

較例に係る試料に対してデラミネーションを観察したところ、ターピネオールを有機溶剤として適用した比較例に係る試料の内その13個にデラミネーションの発生が観察された。つまり、デラミネーションの発生頻度は13/20、すなわち60%以上の確率であった。

【0043】他方、テトラヒドロリナロールを有機溶剤として適用した実施例に係る試料のデラミネーションの発生頻度は1/20、すなわち5%以下であることが確認された。

【0044】

【発明の効果】請求項1～2記載の発明に係る内部電極用金属ペーストによれば、テトラヒドロリナロールから成る有機溶剤が、金属ペースト用の有機バインダーであるセルロース系樹脂に対する溶解性が高く、誘電体シートの有機バインダーであるアクリル系樹脂に対する溶解性が低い性質を有しているため、シートアタックが起これずMLCCの製造段階における誘電体層と内部電極間の層間剥離現象(デラミネーション)を防止することが可能となる。

【0045】従って、積層セラミックコンデンサ(MLCC)製造の歩留まりを大幅に向上できる効果を有している。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1(A)は積層セラミックコンデンサの概略

斜視図であり、図 1 (B) は図 1 (A) の一部切欠断面図である。

【符号の説明】

a : 積層セラミックコンデンサ

b : 誘電体層

c : 内部電極

d : コンデンサ本体

e1 : 外部電極

e2 : 外部電極

【図 1】

